黄銅の焼鈍脆化について*

佐藤 史郎** 田中 英司**

Shiro Sato and Eiji Tanaka: On the Embrittlement of Brass during Annealing.

An experimental investigation was made on the phenomenon of embrittlement during annealing encountered in the manufacturing process of aluminium-brass tubes. The tubes were hot-extruded, cold-drawn and then annealed at 400°C or 600°C by slow heating. The annealed tubes were very brittle. Metallurgical investigation on this tube revealed that a high level of internal stress prevailed in drawn tubes and the embrittlement was due to the formation of voids at original grain boundaries. Iso-thermal annealing test was made on the drawn tubes by very rapid heating in oil or salt bath at various temperature with variation of annealing time and the degree of embrittlement was measured. As the results of this test, it is inferred that the condition to cause embrittlement consists of the following three factors, (a) the materials with high internal stress (b) annealing in temperature range from 250°C to 400°C (c) keeping at the embrittling temperature range for more than a certain period. These three factors must be all satisfied to cause embrittlement. The experimental results have also shown that these characteristics are closely associated with that of intercrystalline brittle rupturing observed during creep or tensile test at elevated temperature.

(Received June 21, 1962)

** 住友軽金属工業株式会社研究部 (Research Laboratory of the Sumitomo Light Metal Industry Ltd., Nagoya)

* 1962年4月 本会東京大会に発表; 銅合金の焼鈍脆性について

I. 緒 言

加工した黄銅を焼鈍した場合に生ずる脆化現象は古くから多くの冶金学者により研究されてきている。その内容については大きく分けて二つの流れを見ることができる。その一つは加工した黄銅を焼鈍した場合に炉内で昇温過程において大きな亀裂を生ずる現象に関するもので、俗に火割れ—fire cracking—とも称されている現象に関するものである。その特徴としては材料がかなり大きな残留応力を有するものに起り易いこと、その材料が不純物として鉛、鉄などを含有する場合に起り易いこと、および割れが再結晶前の粒界を通るものであることなどが知られている⁽¹⁾。

他の一つは Wilson および Palmer⁽²⁾ の論文に代表されるもので加工した黄銅にある焼鈍を行なった場合、亀裂を生じないまでも著しく脆化してしまう現象に関するものである。この現象は外部的に応力を加えられた黄銅を高温に保持した場合に生ずる粒界破断と同質のものと見なされており、高温におけるクリープ試験または引張試験の結果と共通する点を有するものである。これらの対策としては加工材の残留応力をなるべく小さく保つことおよび急熱を避けて徐々に加熱を行なうことが推奨されている。しかし、筆者らの伸銅工場における経験では焼鈍脆化を起す黄銅を徐々に加熱することによりその脆化を避けることは不可能な場合が多い。

筆者らはアルミニウムを含む黄銅管の製管工程において遭遇した焼鈍脆化現象について、その因子および機構について検討を加え、従来通説とは逆に急速に加熱することにより焼鈍脆化を避けることが可能であることを明らかにし、かつ工業的にその方法を採用して成功を納めた。また同一材質の黄銅について、高温クリープ試験および高温引張試験を行なつてこれらの試験における特性と焼鈍脆化現象が互に密接な関係があることを明らかにした。

II. 管における焼鈍脆化現象

1. 試料管

管はアルミニウムを約 2%，ヒ素を 0.04%，ケイ素を 0.25%，亜鉛を約 20% 含む α 黄銅よりなるもので不純物として鉄および鉛をそれぞれ 0.01% および 0.004% 含有するものである。

この管は熱間押出し後、冷間抽伸により外径 70 mm、肉厚 15 mm に加工された。押出後の抽伸加工度は約 30% であった。

2. 焼鈍と脆化

管は抽伸後、200°C の炉ではば 0.8°C/min の速度で 400°C に達するまで徐々に加熱、400°C で約 30 分間保持後、

炉より取出し空冷された。この管について偏平圧縮試験を行なつたところ、軽度の偏平圧縮により容易に割れが発生した。この管は焼鈍前においては偏平圧縮試験により密着寸前まで割れを生じないことがわかっているため、上記焼鈍により焼鈍脆化が生じたことは明らかである。

同様の操作が数回にわたり行なわれたが、同じ結果が得られた。また、200°C で 10 時間保持後、加熱速度 0.8°C/min で 600°C まで加熱し、600°C で 30 分間保持して焼鈍を行なつたが、偏平試験の結果から、上述と同様の脆化が生じていることがわかった。

3. 顕微鏡組織

上記のごとき加熱方法で 400°C および 600°C で焼鈍し、脆化した管の円周方向切断面を調査した。Photo.1 (a) は

Photo.1 Cross sections of annealed and embrittled brass tube. ($\times 100$)
rate of temperature rise: 0.8°C/min.
(a) annealed at 400°C for 30 min.
(b) annealed at 600°C for 30 min.

400°C で焼鈍した管の断面で、蛇行する線状の欠陥が見られた。Photo.1 (b) は 600°C で焼鈍した管の断面で、詳細に観察すれば小さな斑点状の欠陥が数本の線上に並んで見られた。これらの欠陥の分布する位置は、再結晶後の粒界とは関係がないが、その直線部の長さは再結晶前(抽伸材)の結晶粒界の直線部の長さとはほぼ一致するもののようであった。このことから、これらの欠陥は、再結晶前の粒界に生じたものではないかと考えられる。

4. 管の残留応力

焼鈍脆化が残留応力の大きい試験片に生じ易いものであることは、一般に知られた事実であるので焼鈍脆化を起した試料管が焼鈍前においてどのような残留応力を有しているかを知るためつぎのような方法で残留応力を測定した。

すなわち、まず管の内面側にストレンゲージを貼付し、管の外周側より約 0.25 mm 間隔で順次機械的に切削を行なつた。そして、その都度管の内面側に生ずる歪みを正確に求め Sachs の式⁽³⁾に従つて管の長手方向、円周方向および肉厚方向に作用している残留応力の大きさを計算し、Fig.1 のごとき結果を得た。すなわち、管の長軸および円周方向には管外面側に引張応力が分布しており、管内

(1) R. Bailey: Metallurgical Reviews, 6 (1961), No. 21, 101.

(2) F.H. Wilson, E.W. Palmer: Trans. AIME, 185 (1949), 995.

(3) G. Sachs, K.R. Horn: 加藤正夫訳, 加工冶金学, 上巻 (1956), 148.

面側には圧縮応力が分布していた。その引張応力の大きさは外面側より内面側へ約 2 mm の位置において最も大き

Fig. 1 Distribution of residual stress in drawn tube.

く、30 kg/mm² 以上であつた。つまり、管には異常と考えられるほどの大きさの残留応力が分布していることがわかつた。

III. 管による焼鈍脆化試験

1. 実験方法

前記の管長さ 150 mm のものを用い焼鈍条件を変化させて、等温焼鈍試験を行なつた。焼鈍は管をある特定の温度に加熱し、その温度で一定時間保持してから空气中に放置し、冷却した。加熱は試験片をなるべく急速に加熱し得るように油浴 (250°C 以下) または塩浴 (300~600°C) を用いて行なつた。これらの場合、試料の平均昇温速度はほぼ 75~100°C/min であつた。焼鈍後の試験片から 10 mmφ × 100 mm l の棒状試験片を採取し、常温で引張試験を行つて引張強さ、伸びおよび断面収縮率を測定し、それらの値、特に断面収縮率から脆化の程度を知ろうとした。また管について偏平試験 (肉厚の 3 倍まで) を行ない、割れ発生の有無から脆化程度を知ろうとした。

2. 焼鈍条件

200°C から 50°C きざみで 450°C までの各温度および 600°C で 10 分および 60 分間焼鈍した。60 分間の焼鈍後、偏平試験を行なつて割れを生じない試験片については 600 分間の焼鈍を行なつた。

3. 実験の結果

(1) 機械的な試験の結果

60 分間焼鈍した場合における焼鈍温度と引張強さ、伸び

Fig. 2 Result of tensile test on rods cut from brass tube annealed at various temperature by rapid heating.

および断面収縮率の関係を Fig. 2 に示す。Fig. 2 からみて 250~400°C で焼鈍した試験片、とくに 300°C および 350°C で焼鈍した試験片に断面収縮率の低下、つまり脆化が生じたものと考えられる。また、偏平試験における割れ発生の有無と焼鈍時間および焼鈍温度の関係をみれば Fig. 3 のごとくであつた。すなわち、250°C で焼鈍した場合、60 分間の焼鈍では偏平試験で割れを生じていないが、600 分間焼鈍したものは割れを生じている。同様に 300°C で 10 分間焼鈍したものは割れを生じていないが 60 分間焼鈍したものは割れを生じている。しかし、450°C または 600°C で焼鈍したものはいずれも割れを生じていない。つまり脆化を生ぜしめるには 250°C から 400°C の範囲の温

Fig. 3 Effect of annealing temperature and time on the result of flattening test of tubes.

度において、それぞれの温度に応じたある時間以上保持される必要があるものといえる。なお、焼鈍前の試験片は偏平試験において割れを生じないことが確認されている。

(2) 顕微鏡観察

各試験片の断面を顕微鏡で観察した。まず、バフ研磨を行なったままの状態のものについて観察したところ、脆化が激しかった試験片、すなわち $300^{\circ}\text{C} \times 60 \text{ min}$, $350^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ min}$, $350^{\circ}\text{C} \times 60 \text{ min}$ の焼鈍を行なった試験片にのみ結晶粒界と考えられる位置に Photo. 2(a) に示されるような

Photo. 2 Cross sections of embrittled brass tube annealed at 350°C for 60 minutes in salt bath. ($\times 100$)
rate of temperature rise: $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
(a) polished
(b) electrolytically polished and etched.

筋状の欠陥が見られた。つぎにこれらの試験片について電解研磨後エッチしたところ、欠陥は電解研磨により拡大され Photo. 2 (b) のようにいずれも再結晶前の結晶粒界に分布するものであることが明らかとなった。また偏平試験において割れを生じた近傍の断面を調査したところ粒界から破断しているのが見られた。しかし上記のいずれの観察においても 450°C または 600°C 焼鈍材には全く異常が見られなかった。

IV. 強制引張応力下における脆化現象

焼鈍脆化が残留応力の大きい試験片に生ずることとその組織が粒界に点状の void の発生を伴うもので、黄銅材のクリープ破断時のそれとよく似ていることから、焼鈍脆化は焼鈍時に残留応力を応力源とするクリープ破断現象、または緩速の高温引張試験時における破断現象などと極めて類似した現象であることは容易に想像される。そして黄銅の高温度における粒界破断現象については Wilson⁽²⁾, Greenwood, Miller および Suiter⁽⁴⁾, Herenguel および Scheidecker⁽⁵⁾ らが検討を加えている。筆者は既記の黄銅管より切出した棒材および同材質ではあるが加工履歴が異なる抽伸棒材を用いて、クリープ破断時間と高温引張試験を行なつて、上記の焼鈍脆化現象との関連性について調査を行なった。

1. 実験方法および実験条件

- (4) J.N. Greenwood, D.R. Miller, J.W. Suiter: Acta Met., **2** (1954), 250.
- (5) J. Herenguel, M. Scheidecker: Rev. Met., **48** (1951), 173.

(1) 試料

前記の実験との対応をみるために、前記の管材および別に調整した棒材を用いて、外径 10 mm、長さ 50 mm、平行部の外径 5 mm の棒状試験片を製作し、これを用いた。

棒材は熱間押出加工後、抽伸したものを 700°C で 1 時間焼鈍し、さらに 30 % の抽伸を行なったものとその棒材をさらに 700°C で 1 時間焼鈍を行なったものの兩種よりなっている。これら 3 種の試験片の平均結晶粒度はいずれもほぼ 0.08 mm である。これらの試験片は無荷重で焼鈍すれば焼鈍脆化しないものであることが確認されている。

(2) 高温引張試験

$100^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ の種々の温度で高温引張試験を行なった。引張試験片の標点距離は 25 mm とし、標点距離間の引張速度は $0.7 \text{ \%}/\text{min}$ とした。

(3) クリープ破断試験

$300^{\circ}\text{C} \sim 340^{\circ}\text{C}$ で荷重を $20 \text{ kg}/\text{mm}^2$ になるように調整してクリープ破断試験を行なった。

2. 実験結果

(1) 高温引張試験結果

抽伸管材および抽伸棒材より採取した試験片の高温引張試験の結果は互によく一致しており、加工履歴の差にもとづくと考えられるような差は見られなかった。抽伸棒材に関する試験結果を省略し、管材および焼鈍棒材より採取した試験片の試験結果を Fig. 4 および 5 に示す。

抽伸管材の断面収縮率および伸びはまず試験温度とともに低下し、 350°C 前後において最も小さく、 500°C ではかなり増大している。これに対して、焼鈍材では 400°C まで試験温度の上昇とともに断面収縮率、伸率ともに低下して

Fig. 4 Result of tensile test at elevated temperature on brass rods cut from drawn tube.

おり、 500°C においても増大していない。この差は抽伸材が 450°C 前後において急速に微細な再結晶組織に変化し

たことと関係があるものであろう。抽伸管材より採取した高温引張試験片の断面の状況は **Photo. 3 (a)** のようであ

Fig. 5 Result of tensile test at elevated temperature on annealed brass rods.

Photo. 3 Cross sections of specimen extended at 350°C. ($\times 100$)
strain rate: 0.7 %/min.
(a) etched.
(b) electrolytically polished.

り、粒界に異常が生じており、電解研磨を行なった断面は **Photo. 3 (b)** のようで、斑点状の欠陥が見られた。この斑点の間隔は数 μ の order であった。

(2) クリープ試験結果

抽伸管材より採取した試験片のクリープ試験結果を **Table 1** に示す。各試験片はほとんど伸びを示すことなく

Table 1 Result of creep rupture test on rods cut from brass tube.

Temperature (°C)	Stress (kg/mm ²)	Elongation (%)	Time to failure (min)
300	20.0	2	715
320	20.0	2	128
340	20.0	2	78

破断している。その破断面はほとんど絞られていなくて、脆性破断が生じていることは明らかである。クリープ破断

した試験片の断面状況は **Photo. 4 (a)** のようであり、粒界に筋状の欠陥が見られ、電解研磨後の試験片には **Photo. 4 (b)** のように粒界に斑点状欠陥が見られた。

Photo. 4 Cross sections of creep test specimen ruptured at 320°C. ($\times 100$)
applied stress: 20 kg/mm²
(a) etched.
(b) electrolytically polished.

V. 考 察

以上に述べた実験の結果から焼鈍脆化現象と比較的緩速の高温引張試験またはクリープ試験における脆性破断現象を比較すればそれらは互に共通するつぎの二つの大きな特徴を有している。(1) 焼鈍脆化現象または脆性破断現象が生ずる温度範囲は 250°~400°C であり、とくに 300°~350°C で顕著であること。(2) 焼鈍脆化現象または脆性破断現象を示した試験片の断面はいずれも粒界に欠陥が生じており、電解研磨を行なつてみればこれらの断面にはいずれも斑点状の欠陥—void—が見られること。その間隔は数 μ の order であること。以上のようなことから黄銅の焼鈍脆化現象の本質は、強制応力下における脆性破断現象と共通の現象で、その応力源として残留応力が作用しているものと考えることができる。

焼鈍脆化現象は徐々に加熱して焼鈍した黄銅管に生じ、急速に再結晶が生ずる温度 (450°C 以上) に急熱した黄銅管には生じなかつた。クリープ破断試験における void の発生に関し、Chen および Machlin⁽⁶⁾ は粒界の slip によつて粒界の jog の位置に まず void の核が発生し、その核の位置に金属結晶格子内の原子空孔が集積するものであるとする考えをとつている。この考えを導入すれば焼鈍脆化のための void が生ずるには核の発生ならびに原子空孔の集積のためにある時間が必要とされることとなる。焼鈍脆化を生ぜしめるためにその脆化温度範囲内の温度においてある時間以上保持する必要があることはこのためであろうと考えられる。

焼鈍脆化現象が緩速の高温引張試験やクリープ試験における脆化現象と異なる点は、その応力源が材料自身の有する残留応力である点である。黄銅の残留応力は再結晶温度以下の焼鈍—いわゆる低温焼鈍—によつても比較的容易に

(6) C.W.Chen, E.S.Machlin: J. Metals, 9 (1957), 829.

除去されるが、その除去のされ易さは材料の状態、すなわち残留応力の大きさ、結晶粒度⁽²⁾、加工度⁽⁷⁾、不純物などによつて支配されるので、焼鈍脆化に対する感受性はこれらの状況に応じて変化するものと思われる。ここに、焼鈍脆化現象の再現が比較的困難な一つの有力な原因があるものと思われる。

VI. 総 括

以上の実験結果を総括すればつぎのごとくになる。

- (7) 大津, 佐藤: 伸銅技術研究会誌, 1 (1962), No.1, 17.

(1) 加工してかなり大きい残留応力を有するアルミニウム黄銅管に見られた焼鈍脆化現象について検討し、それが結晶粒界における void の形成によるものであることを認めた。(2) 焼鈍脆化は 250°~400°C の温度範囲内である時間以上保持された時に生ずることを明らかにした。(3) 焼鈍脆化を避けるには脆化温度範囲をなるべく短時間で通過するように 450°C 以上の温度に急熱し、void が成長する時間を与えないことが有効であることを認め、実施して成功した。(4) 高温引張試験およびクリープ破断試験を行なつて、焼鈍脆化現象がその本質において、これらの試験における脆性破断機構と一致するらしいことを認めた。